

AN 1997:320831 CAPLUS Full-text
DN 127:17491
TI Process for preparation of alkoxybenzoic acid derivatives
IN Otsuji, Atsuo; Ishida, Tsutomu; Totani, Yoshiyuki; Hirao, Motokazu;
Kayashima, Hiroe; Nakatsuka, Masakatsu
PA Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 16 pp.
CODEN: JKXXAF

DT Patent
LA Japanese

FAN. CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
------------	------	------	-----------------	------

PI JP--09077717	A2	19970325	1995JP-0235200	19950913
-----------------	----	----------	----------------	----------

PRAI 1995JP-0235200 19950913

AB Claimed is a process for preparation of the title compds. (I) by (a) alkylation of hydroxybiphenylcarboxylic acid or ester derivs., (b) separation of the basic salt obtained, and (c) contacting with acids. I, useful as intermediates in the production of functional materials, drugs and pesticides, are prepared in an industrial manner efficiently and easily. Thus, HO-p-C₆H₄CO₂H was reacted with Ph(CH₂)₄Br in the presence of KOH and then treated with aqueous HCl in H₂O after separation of acid potassium salt to give the title compound Ph(CH₂)₄O-p-C₆H₄CO₂H with 99.5% purity.

IT 189135-67-9P

RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent)
(process for preparation of alkoxybenzoic acid derivs.)

IT 30131-16-9P

RL: IMF (Industrial manufacture); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)
(process for preparation of alkoxybenzoic acid derivs.)

【0060】

EXAMPLE

[Example] Hereafter, although an example explains this invention further in detail, this invention is not limited to these.

Example 1

Step (a)

A mixture of 138g [of 4-hydroxybenzoic acids] (one mol) and ethanol 600g, 120g of water, and 123g of potassium hydroxides (2.2 moles) was warmed at 80°C under nitrogen gas atmosphere, 256g (1.2 moles) of 4-phenyl butyl-1-bromide was added dropwise to the mixture and stirred at 80-90°C thereafter for further 10 hours. After distilling 400g of ethanol and 50g of water out of the reaction mixture, the reaction mixture was cooled at 20 °C .

Step (b)

After collecting the precipitated crystals of the potassium salt of 4-(4'-phenylbutyloxy) benzoic acid at 20 °C by filtration, it was further washed with 100g. of ethanol and the potassium salt crystals, without drying, were furnished to the following step(c)..

Step (c)

After dispersing the potassium salt crystals of 4-(4'-phenylbutyloxy) benzoic acid in 1000g of water and adding 450g of 10wt% hydrochloric acid to this mixture at 25 °C, the resulting mixture was stirred at 25 °C for 1 hour. The depositing crystals were filtered. Then, after washing with 300g of water, they were dried (60°C) and 183g of 4-(4'-phenylbutyloxy) benzoic acid was obtained. High performance chromatography analysis showed that the purity of the compound was 99.5 wt% or more.

【0061】

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-77717

(43) 公開日 平成9年(1997)3月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 65/21		2115-4H	C 0 7 C 65/21	D
51/353			51/353	
51/43			51/43	
65/24			65/24	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平7-235200

(22) 出願日 平成7年(1995)9月13日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 大辻 淳夫

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 石田 努

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 戸谷 由之

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルコキシ安息香酸誘導体の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 (a) 有機溶媒および塩基の存在下、ヒドロキシ安息香酸誘導体またはヒドロキシ安息香酸エステル誘導体と、アルキル化剤を反応させて、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶を含有する混合物を得る工程、(b) 該混合物からアルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶を分離する工程、(c) アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩と酸を接触させる工程、からなるアルコキシ安息香酸誘導体の製造方法。

【効果】 簡便な方法により、高純度なアルコキシ安息香酸誘導体を製造する方法を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 有機溶媒および塩基の存在下、ヒドロキシ安息香酸誘導体またはヒドロキシ安息香酸エステル誘導体と、アルキル化剤を反応させて、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶を含有する混合物を得る工程、(b) 該混合物からアルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶を分離する工程、および(c) アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩と酸を接触させる工程、からなるアルコキシ安息香酸誘導体の製造方法。

【請求項 2】 (a) 有機溶媒および塩基の存在下、ヒドロキシ安息香酸誘導体またはヒドロキシ安息香酸エステル誘導体と、アルキル化剤を反応させて、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩およびアルコキシ安息香酸エステル誘導体を含有する混合物を得る工程、(a-1) 該混合物中のアルコキシ安息香酸エステル誘導体を、塩基により加水分解して、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶を含有する混合物を得る工程、(b) 該混合物からアルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶を分離する工程、および(c) アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩と酸を接触させる工程、からなるアルコキシ安息香酸誘導体の製造方法。

【請求項 3】 水の存在下で、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩と酸を接触させる請求項 1 または 2 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルコキシ安息香酸誘導体の製造方法に関する。さらに詳しくは、例えば、医薬、農薬、機能材料の製造中間体として有用なアルコキシ安息香酸誘導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、アルコキシ安息香酸誘導体は、各種の機能材料の製造中間体として有用であることが知られている。例えば、4-アルコキシ安息香酸誘導体は、液晶化合物の製造中間体として有用であることが知られている〔例えば、Mol. Cryst. Liq. Cryst., 48、37 (1978)、Mol. Cryst. Liq. Cryst., 67、1 (1981)〕。例えば、4-アルコキシ安息香酸誘導体、3-ハロゲン-4-アルコキシ安息香酸誘導体、または2-ハロゲン-4-アルコキシ安息香酸誘導体等は、エタノールおよび水酸化カリウムの存在下、それぞれ4-ヒドロキシ安息香酸誘導体、3-ハロゲン-4-アルコキシ安息香酸誘導体、または2-ハロゲン-4-アルコキシ安息香酸誘導体に、アルキルハライドを作用させて製造されている〔例えば、J. Chem. Soc., 2556 (1954)、Mol. Cryst. Liq. Cryst., 67、1 (1981)〕。この方法により製造されるアルコキシ安息香酸誘導体の一般的な単離方法は、まず、生成するアルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩（例えば、カリウム塩）を含有する反応混合物に、直接、酸（例えば、塩酸）を加えて中和した後に、

アルコキシ安息香酸誘導体を分離するというものである。しかし、この単離方法に従えば、目的とするアルコキシ安息香酸誘導体と共に、しばしば反応混合物から構造不明の化合物（不純物）も得られる場合があることが判明した。現在では、簡便な方法により、高純度なアルコキシ安息香酸誘導体を製造する方法が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、簡便な方法により、高純度なアルコキシ安息香酸誘導体を製造する方法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述の要望にこたえるべく、アルコキシ安息香酸誘導体の製造方法に関し、鋭意検討した結果、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶を含有する反応混合物から、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶を分離した後、該塩基性塩と酸を接触させることにより、極めて高純度なアルコキシ安息香酸誘導体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(a)

有機溶媒および塩基の存在下、ヒドロキシ安息香酸誘導体またはヒドロキシ安息香酸エステル誘導体と、アルキル化剤を反応させて、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶を含有する混合物を得る工程、(b) 該混合物からアルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶を分離する工程、および(c) アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩と酸を接触させる工程、からなるアルコキシ安息香酸誘導体の製造方法に関するものである。また、

(a) 有機溶媒および塩基の存在下、ヒドロキシ安息香酸誘導体またはヒドロキシ安息香酸エステル誘導体と、アルキル化剤を反応させて、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩およびアルコキシ安息香酸エステル誘導体を含有する混合物を得る工程、(a-1) 該混合物中のアルコキシ安息香酸エステル誘導体を、塩基により加水分解して、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶を含有する混合物を得る工程、(b) 該混合物からアルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶を分離する工程、および(c) アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩と酸を接触させる工程、からなるアルコキシ安息香酸誘導体の製造方法に関するものである。

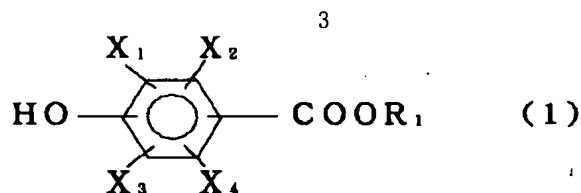
【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明の製造方法に関して、詳細に説明する。

【工程(a)】本発明に係るヒドロキシ安息香酸誘導体またはヒドロキシ安息香酸エステル誘導体としては、好ましくは、一般式(1)(化1)で表される化合物を挙げることができる。

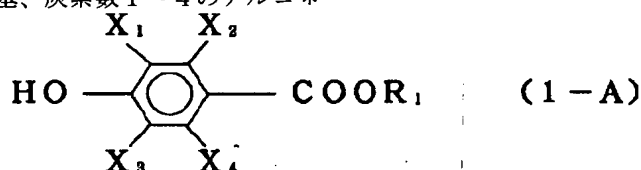
【0006】

【化1】



(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基またはハロゲン原子を表し、 R_1 は水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す)

【0007】一般式(1)で表される化合物において、 $X_1 \sim X_4$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基またはハロゲン原子を表し、好ましくは、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～10のアラルキル基、フッ素原子、塩素原子または臭素原子であり、より好ましくは、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコ*



(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 および R_1 は前記に同じ意味を表す)

【0009】ヒドロキシ安息香酸誘導体の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、3-メチル-2-ヒドロキシ安息香酸、4-メトキシ-2-ヒドロキシ安息香酸、4-n-ブトキシ-2-ヒドロキシ安息香酸、5-エトキシ-2-ヒドロキシ安息香酸、5-フェニル-2-ヒドロキシ安息香酸、5-(α -メチルベンジル)-2-ヒドロキシ安息香酸、5-クロロ-2-ヒドロキシ安息香酸、5-ブromo-2-ヒドロキシ安息香酸、4-クロロ-3-ヒドロキシ安息香酸、2-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-エチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-n-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-メトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-エトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-フェニル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-ベンジル-4-ヒドロキシ安息香酸、2-フルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-フルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-ブromo-4-ヒドロキシ安息香酸、2, 3-ジフルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2,

*キシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～10のアラルキル基、フッ素原子または塩素原子であり、さらに好ましくは、水素原子、メチル基、メトキシ基、フッ素原子または塩素原子である。一般式(1)で表される化合物において、 R_1 は水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、好ましくは、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基であり、より好ましくは、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基であり、特に好ましくは、水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数7～10のアラルキル基である。ヒドロキシ安息香酸誘導体またはヒドロキシ安息香酸エステル誘導体としては、特に、一般式(1-A)(化2)で表される化合物は好ましい。

【0008】

【化2】

3, 5-トリフルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸などを挙げることができ、より好ましくは、4-ヒドロキシ安息香酸、3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、2-フルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-フルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2, 3-ジフルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸である。

【0010】ヒドロキシ安息香酸エステル誘導体の具体例としては、例えば、上記したヒドロキシ安息香酸誘導体のメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、n-デシルなどのアルキルエステル誘導体、フェニル、4-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メトキシフェニル、4-クロロフェニルなどのアリールエステル誘導体、ベンジル、3-クロロベンジル、2-クロロベンジル、4-メチルベンジル、2-メチルベンジル、2-フェニルエチルなどのアラルキルエステル誘導体を挙げることができる。より好ましいヒドロキシ安息香酸エステル誘導体としては、4-ヒドロキシ安息香酸、3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、2-フルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-フルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2, 3-ジフルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3, 5

ージフルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸のアルキルエステル誘導体またはアラルキルエステル誘導体である。

【0011】ヒドロキシ安息香酸誘導体またはヒドロキシ安息香酸エステル誘導体は、単独で使用してもよく、さらには、ヒドロキシ安息香酸誘導体と該誘導体のエステル誘導体を複数併用（例えば、4-ヒドロキシ安息香酸と4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステルとを併用）してもよく、また、同一のヒドロキシ安息香酸誘導体の異なるエステル誘導体を複数併用（例えば、4-ヒドロキシ安息香酸エチルエステルと4-ヒドロキシ安息香酸-n-ブチルエステルとを併用）してもよい。

【0012】本発明に係るアルキル化剤としては、特に限定するものではなく、ヒドロキシ安息香酸誘導体またはヒドロキシ安息香酸エステル誘導体のヒドロキシ基を、アルキル化（エーテル化）させる能力を有する化合物であれば、任意の化合物から選ぶことができる。尚、アルキル化剤中のアルキル基は置換基を有していてもよく、好ましくは、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアリール基で置換されていてもよい総炭素数1~20のアルキル基である。さらに、アルキル化剤中のアルキル基は、不斉炭素原子を有していてもよく、アルキル化剤は、光学活性なアルキル化剤でもよく、またはラセミ体のアルキル化剤でもよい。好ましいアルキル化剤としては、例えば、一般式（2-A）または一般式（2-B）で表される化合物を挙げることができる。特に、一般式（2-A）で表される化合物は好ましい。

【0013】



（式中、Rはハロゲン原子、アルコキシ基またはアリール基で置換されていてもよいアルキル基を表し、Zは脱離基を表す）

【0014】一般式（2-A）および一般式（2-B）で表される化合物において、Rはハロゲン原子、アルコキシ基またはアリール基で置換されていてもよいアルキル基を表し、好ましくは、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアリール基で置換されていてもよい総炭素数1~20のアルキル基であり、より好ましくは、フッ素原子、塩素原子、アルコキシ基またはアリール基で置換されていてもよい総炭素数1~16のアルキル基であり、特に好ましくは、フッ素原子、アルコキシ基またはアリール基で置換されていてもよい総炭素数1~16のアルキル基である。尚、Rは不斉炭素原子を有していてもよく、光学活性なアルキル基でもよく、ラセミ体のアルキル基でもよい。

【0015】一般式（2-A）で表される化合物において、Zは脱離基を表す。脱離基としては、特に限定するものではなく、ヒドロキシ安息香酸誘導体またはヒドロキシ安息香酸エステル誘導体のヒドロキシ基に対して、アルキル化（エーテル化）を実施する際に、アルキル化

に伴い脱離する基であれば任意の基から選ぶことができる。脱離基としては、例えば、塩素原子、臭素原子、沃素原子などのハロゲン原子、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基などの置換スルフォニルオキシ基等を挙げることができる。

【0016】アルキル化剤の具体例としては、例えば、メチルプロマイド、ヨウ化メチル、エチルプロマイド、ヨウ化エチル、n-プロピルクロライド、n-プロピルプロマイド、ヨウ化-n-プロピル、イソプロピルクロライド、イソプロピルプロマイド、n-ブチルクロライド、n-ブチルプロマイド、ヨウ化-n-ブチル、イソブチルクロライド、イソブチルプロマイド、sec-ブチルプロマイド、tert-ブチルクロライド、n-ペンチルプロマイド、1-メチルブチルプロマイド、2-メチルブチルプロマイド、3-メチルブチルプロマイド、2,2-ジメチルブチルプロマイド、1-エチルプロピルプロマイド、n-ヘキシルプロマイド、1-メチルペンチルプロマイド、2-メチルペンチルプロマイド、3-メチルペンチルプロマイド、4-メチルペンチルプロマイド、2,2-ジメチルブチルプロマイド、2,3-ジメチルブチルプロマイド、3,3-ジメチルブチルプロマイド、

【0017】n-ヘプチルプロマイド、1-メチルヘキシルプロマイド、2-メチルヘキシルプロマイド、3-メチルヘキシルプロマイド、4-メチルヘキシルプロマイド、2,3-ジメチルペンチルプロマイド、1,4-ジメチルペンチルプロマイド、2,4-ジメチルペンチルプロマイド、3,3-ジメチルペンチルプロマイド、4,4-ジメチルペンチルプロマイド、1-エチルペンチルプロマイド、3-エチルペンチルプロマイド、2,3,3-トリメチルブチルプロマイド、n-オクチルプロマイド、1-メチルヘプチルプロマイド、2-メチルヘプチルプロマイド、6-メチルヘプチルプロマイド、2-エチルヘキシルプロマイド、3-エチルヘキシルプロマイド、4-エチルヘキシルプロマイド、2,5-ジメチルヘキシルプロマイド、4,4-ジメチルヘキシルプロマイド、5,5-ジメチルヘキシルプロマイド、

【0018】n-ノニルプロマイド、6,6-ジメチルヘプチルプロマイド、4,4-ジエチルペンチルプロマイド、2,2,4,4-テトラメチルペンチルプロマイド、n-デシルプロマイド、n-ウンデシルプロマイド、n-ドデシルプロマイド、n-トリデシルプロマイド、n-テトラデシルプロマイド、n-ペンタデシルプロマイド、n-ヘキサデシルプロマイド、n-ヘプタデシルプロマイド、n-オクタデシルプロマイド、n-ノナデシルプロマイド、n-エイコシルプロマイド、シクロペンチルプロマイド、シクロヘキシルクロライド、シクロヘキシルプロマイド、（4-メチルシクロヘキシル）プロマイド、シクロヘプチルプロマイド、シクロオクチルプロマイド、シクロデシルプロマイド、シクロヘ

7

キシルメチルブロマイド、2-シクロヘキシルエチルブロマイド、

【0019】ヨウ化フルオロメチル、ヨウ化ジフルオロメチル、3-フルオロ-n-プロピルブロマイド、3-フルオロ-n-ブチルブロマイド、4-フルオロ-n-ブチルブロマイド、3-フルオロ-n-ペンチルブロマイド、4-フルオロ-n-ヘキシルブロマイド、4-フルオロ-n-ヘプチルブロマイド、6-フルオロ-n-オクチルブロマイド、7-フルオロ-n-ノニルブロマイド、6-フルオロ-n-デシルブロマイド、ヨウ化トリフルオロメチル、ヨウ化パーフルオロエチル、ヨウ化パーフルオロ-n-プロピル、ヨウ化パーフルオロイソプロピル、ヨウ化パーフルオロ-n-ブチル、ヨウ化パーフルオロ-n-ペンチル、ヨウ化パーフルオロ-n-ヘキシル、ヨウ化パーフルオロ-n-ヘプチル、ヨウ化パーフルオロ-n-オクチル、ヨウ化パーフルオロ-n-ノニル、ヨウ化パーフルオロ-n-デシル、ヨウ化パーフルオロ-n-ドデシル、ヨウ化パーフルオロ-n-テトラデシル、

【0020】ヨウ化-1-ヒドロパーフルオロエチル、ヨウ化-1-ヒドロパーフルオロ-n-プロピル、ヨウ化-1-ヒドロパーフルオロ-n-ブチル、ヨウ化-1-ヒドロパーフルオロ-n-ペンチル、ヨウ化-1-ヒドロパーフルオロ-n-ヘキシル、ヨウ化-1-ヒドロパーフルオロ-n-ヘプチル、ヨウ化-1-ヒドロパーフルオロ-n-オクチル、ヨウ化-1-ヒドロパーフルオロ-n-ノニル、ヨウ化-1-ヒドロパーフルオロ-n-デシル、ヨウ化-1-ヒドロパーフルオロ-n-ドデシル、ヨウ化-1-ヒドロパーフルオロ-n-テトラデシル、ヨウ化-1, 1-ジヒドロパーフルオロエチル、ヨウ化-1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-プロピル、ヨウ化-1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-ブチル、ヨウ化-1, 1-ジヒドロパーフルオロイソブチル、ヨウ化-1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-ペンチル、ヨウ化-1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-ヘキシル、ヨウ化-1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-ヘプチル、ヨウ化-1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-オクチル、ヨウ化-1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-ノニル、ヨウ化-1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-デシル、ヨウ化-1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-ドデシル、ヨウ化-1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-テトラデシル、

【0021】ヨウ化-1, 1, 2-トリヒドロパーフルオロエチル、ヨウ化-1, 1, 3-トリヒドロパーフルオロ-n-プロピル、ヨウ化-1, 1, 3-トリヒドロパーフルオロ-n-ブチル、ヨウ化-1, 1, 4-トリヒドロパーフルオロ-n-ブチル、ヨウ化-1, 1, 5-トリヒドロパーフルオロ-n-ペンチル、ヨウ化-1, 1, 3-トリヒドロパーフルオロ-n-ヘキシル、ヨウ化-1, 1, 6-トリヒドロパーフルオロ-n-ヘ

8

キシル、ヨウ化-1, 1, 5-トリヒドロパーフルオロ-n-ヘプチル、ヨウ化-1, 1, 8-トリヒドロパーフルオロ-n-オクチル、ヨウ化-1, 1, 9-トリヒドロパーフルオロ-n-ノニル、ヨウ化-2- (パーフルオロエチル) エチル、ヨウ化-2- (パーフルオロ-n-ブチル) エチル、ヨウ化-2- (パーフルオロ-n-ペンチル) エチル、ヨウ化-2- (パーフルオロ-n-ヘキシル) エチル、ヨウ化-2- (パーフルオロ-n-オクチル) エチル、ヨウ化-2- (パーフルオロ-n-デシル) エチル、ヨウ化-3- (パーフルオロエチル) -n-プロピル、ヨウ化-3- (パーフルオロ-n-プロピル) -n-プロピル、ヨウ化-3- (パーフルオロ-n-ブチル) -n-プロピル、ヨウ化-3- (パーフルオロ-n-ヘキシル) -n-プロピル、

【0022】ヨウ化-4- (パーフルオロエチル) -n-ブチル、ヨウ化-4- (パーフルオロ-n-プロピル) -n-ブチル、ヨウ化-4- (パーフルオロ-n-ブチル) -n-ブチル、ヨウ化-4- (パーフルオロ-n-ペンチル) -n-ブチル、ヨウ化-4- (パーフルオロ-n-オクチル) -n-ブチル、ヨウ化-5- (パーフルオロ-n-プロピル) -n-ペンチル、ヨウ化-5- (パーフルオロ-n-ブチル) -n-ペンチル、ヨウ化-5- (パーフルオロ-n-ヘプチル) -n-ペンチル、ヨウ化-6- (パーフルオロエチル) -n-ヘキシル、ヨウ化-6- (パーフルオロ-n-プロピル) -n-ヘキシル、ヨウ化-6- (パーフルオロ-n-ブチル) -n-ヘキシル、ヨウ化-6- (パーフルオロ-n-オクチル) -n-ヘキシル、ヨウ化-7- (パーフルオロエチル) -n-ヘプチル、ヨウ化-7- (パーフルオロ-n-プロピル) -n-ヘプチル、

【0023】1-エトキシエチル-1-ブロマイド、1-n-プロボキシエチル-1-ブロマイド、2-メトキシエチル-1-ブロマイド、2-エトキシエチル-1-ブロマイド、2-n-ブトキシエチル-1-ブロマイド、2-n-ペンチルオキシエチル-1-ブロマイド、2-n-ヘキシルオキシエチル-1-ブロマイド、2-n-オクチルオキシエチル-1-ブロマイド、2-n-デシルオキシエチル-1-ブロマイド、2-メトキシプロピル-1-ブロマイド、2-エトキシプロピル-1-ブロマイド、2-n-ブトキシプロピル-1-ブロマイド、3-メトキシプロピル-1-ブロマイド、3-エトキシプロピル-1-ブロマイド、3-n-プロボキシプロピル-1-ブロマイド、3-n-ペンチルオキシプロピル-1-ブロマイド、4-メトキシブチル-1-ブロマイド、4-エトキシブチル-1-ブロマイド、4-n-ブトキシブチル-1-ブロマイド、4-n-ヘキシルオキシブチル-1-ブロマイド、5-メトキシペンチル-1-ブロマイド、5-n-プロボキシペンチル-1-ブロマイド、6-エトキシヘキシル-1-ブロマイド、6-n-ブトキシヘキシル-1-ブロマイド、7-メト

キシヘプチル-1-ブロマイド、7-n-ペンチルオキシヘプチル-1-ブロマイド、8-エトキシオクチル-1-ブロマイド、10-n-ブトキシデシル-1-ブロマイド、ベンジルクロライド、ベンジルブロマイド、2-フェニルエチルブロマイド、3-フェニルプロピル-1-ブロマイド、4-フェニルブチル-1-ブロマイド、2-メチルベンジルクロライド、4-メチルベンジルブロマイド、4-メトキシベンジルクロライド、2-クロロベンジルクロライド、4-クロロベンジルクロライド等のハロゲン化アルキル誘導体、

【0024】例えば、ベンゼンスルホン酸メチルエステル、o-トルエンスルホン酸メチルエステル、p-トルエンスルホン酸メチルエステル、β-ナフタレンスルホン酸メチルエステル、ベンゼンスルホン酸エチルエステル、o-トルエンスルホン酸エチルエステル、p-トルエンスルホン酸エチルエステル、p-トルエンスルホン酸-n-プロピルエステル、p-トルエンスルホン酸イソプロピルエステル、ベンゼンスルホン酸-n-ブチルエステル、o-トルエンスルホン酸-n-ブチルエステル、p-トルエンスルホン酸イソブチルエステル、p-トルエンスルホン酸-sec-ブチルエステル、p-トルエンスルホン酸-n-ペンチルエステル、p-トルエンスルホン酸-2-メチルブチルエステル、p-トルエンスルホン酸-3-メチルブチルエステル、p-トルエンスルホン酸-2, 2-ジメチルプロピルエステル、p-トルエンスルホン酸-1-エチルプロピルエステル、

【0025】ベンゼンスルホン酸-n-ヘキシルエステル、p-トルエンスルホン酸-n-ヘキシルエステル、p-トルエンスルホン酸-2-エチルブチルエステル、p-トルエンスルホン酸-1-メチルペンチルエステル、p-トルエンスルホン酸-n-ヘプチルエステル、p-トルエンスルホン酸-2-メチルヘキシルエステル、p-トルエンスルホン酸-4-メチルヘキシルエステル、p-トルエンスルホン酸-1-エチルペンチルエステル、p-トルエンスルホン酸-n-オクチルエステル、p-トルエンスルホン酸-1, 4-ジメチルペンチルエステル、p-トルエンスルホン酸-1-メチルヘプチルエステル、p-トルエンスルホン酸-2-メチルヘプチルエステル、p-トルエンスルホン酸-2-エチルヘキシルエステル、p-トルエンスルホン酸-n-ノニルエステル、p-トルエンスルホン酸-6-メチルオクチルエステル、p-トルエンスルホン酸-n-デシルエステル、p-トルエンスルホン酸-3, 7-ジメチルオクチルエステル、p-トルエンスルホン酸-n-ウンデシルエステル、p-トルエンスルホン酸-n-ドデシルエステル、p-トルエンスルホン酸-n-テトラデシルエステル、p-トルエンスルホン酸-n-ヘキサデシルエステル、

【0026】p-トルエンスルホン酸シクロペンチルエステル、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルエステル、p-トルエンスルホン酸-(4-メチルシクロヘキシル)エステル、p-トルエンスルホン酸シクロヘプチルエステル、p-トルエンスルホン酸シクロオクチルエステル、p-トルエンスルホン酸シクロデシルエステル、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチルエステル、p-トルエンスルホン酸-(2-シクロヘキシルエチル)エステル、

10 【0027】p-トルエンスルホン酸-(2-フルオロエチル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(1, 2-ジフルオロエチル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-フルオロ-n-プロピル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(2, 3-ジフルオロ-n-プロピル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-フルオロ-n-ブチル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(3-フルオロ-2-メチルプロピル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(2, 4-ジフルオロ-n-ブチル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-フルオロ-n-ペンチル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(5-フルオロ-n-ペンチル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-フルオロ-n-ヘキシル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-フルオロ-3, 3-ジメチルブチル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-フルオロ-n-ヘプチル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-フルオロ-n-オクチル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-フルオロ-n-ノニル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(5-フルオロ-n-テトラデシル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(パーフルオロ-n-プロピル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(パーフルオロイソブチル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(パーフルオロ-n-ペンチル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(パーフルオロ-n-ヘキシル)エステル、

30 【0028】p-トルエンスルホン酸-(1-ヒドロパーフルオロエチル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(1-ヒドロパーフルオロ-n-ブチル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(1-ヒドロパーフルオロ-n-ペンチル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-プロピル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-ブチル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-ペンチル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-ヘキシル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-オクチル)エステル、p-トルエンスルホン酸-(1, 1, 3-トリヒドロパーフルオロ-n-プロピル)エステル、p-トルエンスルホン酸-

酸-(1, 1, 3-トリヒドロパーフルオロ-n-ブチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(1, 1, 4-トリヒドロパーフルオロ-n-ブチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(1, 1, 6-トリヒドロパーフルオロ-n-ヘキシル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(1, 1, 7-トリヒドロパーフルオロ-n-ヘプチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(1, 1, 9-トリヒドロパーフルオロ-n-ノニル) エステル、

【0029】 p-トルエンスルホン酸-[2-(パーフルオロエチル) エチル] エステル、p-トルエンスルホン酸-[2-(パーフルオロ-n-ブチル) エチル] エステル、p-トルエンスルホン酸-[2-(パーフルオロ-3'-メチルブチル) エチル] エステル、p-トルエンスルホン酸-[2-(パーフルオロ-5'-メチルヘキシル) エチル] エステル、p-トルエンスルホン酸-[2-(パーフルオロ-7'-メチルオクチル) エチル] エステル、p-トルエンスルホン酸-[2-(パーフルオロ-9'-メチルデシル) エチル] エステル、p-トルエンスルホン酸-[2-(パーフルオロ-n-ヘキシル) エチル] エステル、p-トルエンスルホン酸-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル) プロピル] エステル、p-トルエンスルホン酸-[3-(パーフルオロ-n-ヘプチル)-n-プロピル] エステル、p-トルエンスルホン酸-(1-トリフルオロメチルブチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(3-トリフルオロメチルブチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-[4-(パーフルオロエチル)-n-ブチル] エステル、p-トルエンスルホン酸-[4-(パーフルオロ-n-デシル)-n-ブチル] エステル、p-トルエンスルホン酸-(1-トリフルオロメチルペンチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-トリフルオロメチルペンチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-[5-(パーフルオロエチル)-n-ペンチル] エステル、p-トルエンスルホン酸-[5-(パーフルオロ-n-ペンチル)-n-ブチル] エステル、

【0030】 p-トルエンスルホン酸-[6-(パーフルオロ-3'-メチルブチル)-n-ヘキシル] エステル、p-トルエンスルホン酸-[6-(パーフルオロ-5'-メチルヘキシル)-n-ヘキシル] エステル、p-トルエンスルホン酸-[6-(パーフルオロ-7'-メチルオクチル)-n-ヘキシル] エステル、p-トルエンスルホン酸-(1-トリフルオロメチルヘキシル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(3-トリフルオロメチルヘキシル) エステル、p-トルエンスルホン酸-[6-(パーフルオロ-n-プロピル)-n-ヘキシル] エステル、p-トルエンスルホン酸-(1-トリフルオロメチルヘプチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(1-トリフルオロメチルオク

チル) エステル、

【0031】 p-トルエンスルホン酸-(1-メトキシエチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(1-エトキシエチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(1-n-プロポキシエチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(1-n-ブトキシエチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-メトキシエチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-エトキシエチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-イソプロポキシエチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-n-ブトキシエチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-n-ペンチルオキシエチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-n-ヘキシルオキシエチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-n-オクチルオキシエチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-n-デシルオキシエチル) エステル、

【0032】 p-トルエンスルホン酸-(1-エトキシプロピル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-メトキシプロピル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-エトキシプロピル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-n-プロポキシプロピル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-n-ブトキシプロピル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(3-メトキシプロピル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(3-エトキシプロピル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(3-n-プロポキシプロピル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(3-n-ペンチルオキシプロピル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(1-エトキシブチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-n-プロポキシブチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(3-n-エトキシブチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(4-メトキシブチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(4-エトキシブチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(4-n-ブトキシブチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(4-n-ヘキシルオキシブチル) エステル、

【0033】 p-トルエンスルホン酸-(1-エトキシペンチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-メトキシペンチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(3-エトキシペンチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(4-n-ブトキシペンチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(5-メトキシペンチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(5-n-プロポキシペンチル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(2-エトキシヘキシル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(3-メトキシヘキシル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(6-エトキシヘキシル) エステル、p-トルエンスルホン酸-(6-n-

ブトキシヘキシル) エステル、p-トルエンスルホン酸- (7-メトキシヘプチル) エステル、p-トルエンスルホン酸- (7-n-ペンチルオキシヘプチル) エステル、p-トルエンスルホン酸- (8-エトキシオクチル) エステル、p-トルエンスルホン酸- (10-n-ブトキシデシル) エステル、p-トルエンスルホン酸-ベンジルエステル、p-トルエンスルホン酸- (2-フェニルエチル) エステル、p-トルエンスルホン酸- (4-クロロベンジル) エステル等のアリー

ルスルホン酸アルキルエステル誘導体、
 【0034】例えば、メタンスルホン酸メチルエステル、エタンスルホン酸メチルエステル、n-ブタンスルホン酸メチルエステル、n-ヘキサンスルホン酸メチルエステル、メタンスルホン酸エチルエステル、エタンスルホン酸エチルエステル、メタンスルホン酸-n-プロピルエステル、メタンスルホン酸イソプロピルエステル、メタンスルホン酸-n-ブチルエステル、エタンスルホン酸-n-ブチルエステル、メタンスルホン酸イソブチルエステル、メタンスルホン酸-sec-ブチルエステル、メタンスルホン酸-n-ペンチルエステル、メタンスルホン酸-2-メチルブチルエステル、メタンスルホン酸-3-メチルブチルエステル、メタンスルホン酸-2, 2-ジメチルプロピルエステル、メタンスルホン酸-1-エチルプロピルエステル、メタンスルホン酸-n-ヘキシルエステル、メタンスルホン酸-1-メチルペンチルエステル、メタンスルホン酸-n-ヘプチルエステル、p-トルエンスルホン酸-2-メチルヘキシルエステル、p-トルエンスルホン酸-1-エチルペンチルエステル、メタンスルホン酸-n-オクチルエステル、メタンスルホン酸-2-エチルヘキシルエステル、メタンスルホン酸-n-デシルエステル、メタンスルホン酸-n-ドデシルエステル、メタンスルホン酸-n-ヘキサデシルエステル、

【0035】メタンスルホン酸シクロペンチルエステル、メタンスルホン酸シクロヘキシルエステル、エタンスルホン酸シクロヘキシルエステル、メタンスルホン酸- (4-メチルシクロヘキシル) エステル、メタンスルホン酸シクロヘプチルエステル、メタンスルホン酸シクロオクチルエステル、メタンスルホン酸シクロデシルエステル、メタンスルホン酸シクロヘキシルメチルエステル、メタンスルホン酸- (2-シクロヘキシルエチル) エステル、

【0036】メタンスルホン酸- (2-フルオロエチル) エステル、メタンスルホン酸- (1, 2-ジフルオロエチル) エステル、メタンスルホン酸- (2-フルオロ-n-プロピル) エステル、メタンスルホン酸- (2, 3-ジフルオロ-n-プロピル) エステル、メタンスルホン酸- (2-フルオロ-n-ブチル) エステル、メタンスルホン酸- (3-フルオロ-2-メチ

ルプロピル) エステル、メタンスルホン酸- (2, 4-ジフルオロ-n-ブチル) エステル、メタンスルホン酸- (2-フルオロ-n-ペンチル) エステル、メタンスルホン酸- (5-フルオロ-n-ペンチル) エステル、メタンスルホン酸- (2-フルオロ-n-ヘキシル) エステル、メタンスルホン酸- (2-フルオロ-3, 3-ジメチルブチル) エステル、メタンスルホン酸- (2-フルオロ-n-ヘプチル) エステル、メタンスルホン酸- (2-フルオロ-n-オクチル) エステル、メタンスルホン酸- (2-フルオロ-n-ノニル) エステル、メタンスルホン酸- (5-フルオロ-n-テトラデシル) エステル、メタンスルホン酸- (パーフルオロ-n-プロピル) エステル、メタンスルホン酸- (パーフルオロイソブチル) エステル、メタンスルホン酸- (パーフルオロ-n-ペンチル) エステル、メタンスルホン酸- (パーフルオロ-n-ヘキシル) エステル、メタンスルホン酸- (1-ヒドロパーフルオロエチル) エステル、メタンスルホン酸- (1-ヒドロパーフルオロ-n-ブチル) エステル、メタンスルホン酸- (1-ヒドロパーフルオロ-n-ペンチル) エステル、メタンスルホン酸- (1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-プロピル) エステル、メタンスルホン酸- (1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-ブチル) エステル、メタンスルホン酸- (1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-ペンチル) エステル、メタンスルホン酸- (1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-ヘキシル) エステル、トリフルオロメタンスルホン酸- (1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-ヘキシル) エステル、トリフルオロメタンスルホン酸- (1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-ヘプチル) エステル、メタンスルホン酸- (1, 1-ジヒドロパーフルオロ-n-オクチル) エステル、メタンスルホン酸- (1, 1, 3-トリヒドロパーフルオロ-n-プロピル) エステル、メタンスルホン酸- (1, 1, 3-トリヒドロパーフルオロ-n-ブチル) エステル、メタンスルホン酸- (1, 1, 4-トリヒドロパーフルオロ-n-ブチル) エステル、メタンスルホン酸- (1, 1, 6-トリヒドロパーフルオロ-n-ヘキシル) エステル、

【0037】メタンスルホン酸- [2- (パーフルオロエチル) エチル] エステル、メタンスルホン酸- [2- (パーフルオロ-n-ブチル) エチル] エステル、メタンスルホン酸- [2- (パーフルオロ-n-ヘキシル) エチル] エステル、メタンスルホン酸- [2, 2-ビス (トリフルオロメチル) プロピル] エステル、メタンスルホン酸- [3- (パーフルオロ-n-ヘプチル) -n-プロピル] エステル、メタンスルホン酸- (1-トリフルオロメチルブチル) エステル、メタンスルホン酸- (3-トリフルオロメチルブチル) エステル、メタンスルホン酸- [4- (パーフルオロエチル) -n-ブチル] エステル、メタンスルフォ

10

20

30

40

50

15

ン酸-〔4-(パーフルオロ-n-デシル)-n-ブチル〕エステル、メタンスルホン酸-(1-トリフルオロメチルペンチル)エステル、メタンスルホン酸-(2-トリフルオロメチルペンチル)エステル、メタンスルホン酸-〔5-(パーフルオロエチル)-n-ペンチル〕エステル、メタンスルホン酸-〔5-(パーフルオロ-n-ペンチル)-n-ペンチル〕エステル、メタンスルホン酸-(1-トリフルオロメチルヘキシル)エステル、メタンスルホン酸-(3-トリフルオロメチルヘキシル)エステル、メタンスルホン酸-〔6-(パーフルオロ-n-プロピル)-n-ヘキシル〕エステル、メタンスルホン酸-(1-トリフルオロメチルヘプチル)エステル、メタンスルホン酸-(1-トリフルオロメチルオクチル)エステル、

【0038】メタンスルホン酸-(1-メトキシエチル)エステル、メタンスルホン酸-(1-エトキシエチル)エステル、メタンスルホン酸-(1-n-プロポキシエチル)エステル、メタンスルホン酸-(1-n-ブトキシエチル)エステル、メタンスルホン酸-(2-メトキシエチル)エステル、メタンスルホン酸-(2-エトキシエチル)エステル、メタンスルホン酸-(2-イソプロポキシエチル)エステル、メタンスルホン酸-(2-n-ブトキシエチル)エステル、メタンスルホン酸-(2-n-ペンチルオキシエチル)エステル、メタンスルホン酸-(2-n-ヘキシルオキシエチル)エステル、メタンスルホン酸-(2-n-オクチルオキシエチル)エステル、メタンスルホン酸-(2-n-デシルオキシエチル)エステル、

【0039】メタンスルホン酸-(1-エトキシプロピル)エステル、メタンスルホン酸-(2-メトキシプロピル)エステル、メタンスルホン酸-(2-エトキシプロピル)エステル、メタンスルホン酸-(2-n-ブトキシプロピル)エステル、メタンスルホン酸-(3-メトキシプロピル)エステル、メタンスルホン酸-(3-エトキシプロピル)エステル、メタンスルホン酸-(3-n-プロポキシプロピル)エステル、メタンスルホン酸-(3-n-ペンチルオキシプロピル)エステル、メタンスルホン酸-(1-エトキシブチル)エステル、メタンスルホン酸-(2-n-プロポキシブチル)エステル、メタンスルホン酸-(3-n-エトキシブチル)エステル、メタンスルホン酸-(4-メトキシブチル)エステル、メタンスルホン酸-(4-エトキシブチル)エステル、メタンスルホン酸-

16

酸-(4-n-ブトキシブチル)エステル、メタンスルホン酸-(4-n-ヘキシルオキシブチル)エステル、

【0040】メタンスルホン酸-(1-エトキシペンチル)エステル、メタンスルホン酸-(2-メトキシペンチル)エステル、メタンスルホン酸-(3-エトキシペンチル)エステル、メタンスルホン酸-(4-n-ブトキシペンチル)エステル、メタンスルホン酸-(5-メトキシペンチル)エステル、メタンスルホン酸-(5-n-プロポキシペンチル)エステル、メタンスルホン酸-(2-エトキシヘキシル)エステル、メタンスルホン酸-(3-メトキシヘキシル)エステル、メタンスルホン酸-(6-エトキシヘキシル)エステル、メタンスルホン酸-(6-n-ブトキシヘキシル)エステル、メタンスルホン酸-(7-メトキシヘプチル)エステル、メタンスルホン酸-(7-n-ペンチルオキシヘプチル)エステル、メタンスルホン酸-(8-エトキシオクチル)エステル、メタンスルホン酸-(10-n-ブトキシデシル)エステル、

【0041】メタンスルホン酸ベンジルエステル、メタンスルホン酸-(4-メチルベンジル)エステル等のアルキルスルホン酸アルキルエステル誘導体、例えば、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ジ-n-プロピル硫酸、ジイソプロピル硫酸、ジ-n-ブチル硫酸等のジアルキル硫酸エステル誘導体等を挙げることができる。これらのアルキル化剤は、単独で使用してもよく、さらには、同一のアルキル基を有する異なるアルキル化剤を複数併用(例えば、n-ブチルブロマイドとp-トルエンスルホン酸-n-ブチルエステルを併用、またはベンジルクロライドとベンジルブロマイドを併用)することもできる。アルキル化剤の使用量は、特に限定するものではないが、反応収率を考慮すると、一般に、ヒドロキシ安息香酸誘導体またはヒドロキシ安息香酸エステル誘導体1モルに対して、0.7~1.8モル、より好ましくは、0.8~1.5モル、さらに好ましくは、1.0~1.4モルである。

【0042】本発明の方法により製造されるアルコキシ安息香酸誘導体としては、好ましくは、一般式(3)

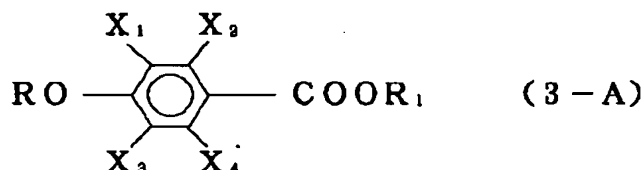
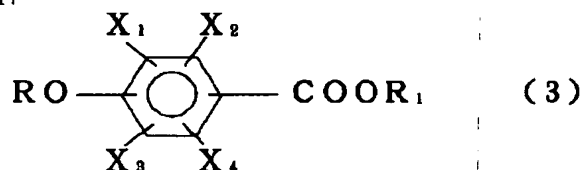
(化3)で表される化合物を挙げることができ、特に好ましくは、一般式(3-A)(化3)で表される化合物である。

【0043】

【化3】

17

18



(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 および R は前記に同じ意味を表す)

【0044】工程(a)で使用する有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-ペンタノール、イソペンタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*n*-デカノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール系溶媒、例えば、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、*p*-ジエチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、テトラリン、 α -メチルナフタレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、例えば、クロロベンゼン、*o*-クロロトルエン、*m*-クロロトルエン、*p*-クロロトルエン、*o*-ジフルオロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼン、*p*-ジクロロベンゼンなどの芳香族ハロゲン化炭化水素系溶媒、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、デカリンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、テトラクロロエチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素系溶媒などの炭化水素系溶媒、

【0045】例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、アニソール、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、例えば、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*, *N*'-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ヘキサメチルフォスフォリクトリアミド、アセトニトリルなどの含窒素非プロトン性極性溶媒、例え

ば、ジメチルスルフォキサイド、ジメチルスルホン、スルフォランなどの含硫黄非プロトン性極性溶媒等の非プロトン性極性溶媒などを挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独で使用してもよく、または複数併用してもよい。

【0046】ヒドロキシ安息香酸誘導体を使用する場合には、使用する有機溶媒は、より好ましくは、アルコール系溶媒であり、特に好ましくは、炭素数1~6のアルコール系溶媒である。また、ヒドロキシ安息香酸エステル誘導体を使用する場合には、使用する有機溶媒は、より好ましくは、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、非プロトン性極性溶媒であり、特に好ましくは、炭素数1~6のアルコール系溶媒、炭素数3~10のケトン系溶媒、含窒素非プロトン性極性溶媒である。有機溶媒の使用量は、特に限定するものではないが、過剰量使用すること自体、製造効率などの低下を招くだけであり、一般には、ヒドロキシ安息香酸誘導体またはヒドロキシ安息香酸エステル誘導体100重量部に対して、30~1000重量部、より好ましくは、50~5000重量部である。さらに、工程(a)においては、水を有機溶媒と併用することができ、特に、水をアルコール系溶媒と併用することは好ましいことである。尚、水の使用量に関しては、特に限定するものではないが、一般に、有機溶媒100重量部に対して、50重量部以下、好ましくは、40重量部以下である。

【0047】工程(a)で使用する塩基としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩、例えば、水素化ナトリウムなどのアルカリ金属の水素化物、例えば、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム-*tert*-ブトキシドなどのアルカリ金属のアルコラートなどのアルカリ金属塩基、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物、例えば、炭酸カルシウムなどのアルカリ土類金属の炭酸塩、例えば、酸化マグネシウムなどの

アルカリ土類金属の酸化物などのアルカリ土類金属塩基などの無機塩基、例えば、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、*n*-ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチルジメチルアミン、ピリジン、*N*、*N*-ジメチルアニリン、モルフォリンなどの有機塩基を挙げることができる。これらの塩基は、単独で使用してもよく、または複数併用してもよい。より好ましい塩基は、無機塩基であり、さらに好ましくは、アルカリ金属塩基であり、特に好ましくは、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属のアルコラートである。有機溶媒として、アルコール系溶媒を使用する場合には、塩基としては、より好ましくは、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコラートである。また、有機溶媒として、ケトン系溶媒または非プロトン性極性溶媒を使用する場合には、塩基としては、より好ましくは、アルカリ金属の炭酸塩である。

【0048】塩基の使用量は、反応収率などを考慮すると、ヒドロキシ安息香酸誘導体を使用する場合には、ヒドロキシ安息香酸誘導体1モルに対して、2.0モル以上使用することが好ましく、過多量使用すること自体、反応に悪影響を与えるものではないが、より好ましくは、2.0~4.0モルであり、特に好ましくは、2.0~3.0モルである。また、ヒドロキシ安息香酸エステル誘導体を使用する場合には、塩基の使用量は、ヒドロキシ安息香酸エステル誘導体1モルに対して、1.0モル以上使用することが好ましく、過多量使用すること自体、反応に悪影響を与えるものではないが、より好ましくは、1.0~4.0モルであり、特に好ましくは、1.0~3.0モルである。尚、ヒドロキシ安息香酸エステル誘導体を使用して、アルキル化剤との反応を実施しながら、該誘導体のエステル基をカルボキシル基に加水分解する場合には、塩基の使用量は、ヒドロキシ安息香酸エステル誘導体1モルに対して、2.0モル以上使用することが好ましく、より好ましくは、2.0~4.0モルである。ヒドロキシ安息香酸誘導体またはヒドロキシ安息香酸エステル誘導体とアルキル化剤の反応に際しては、さらに、例えば、ベンジルトリアルキルアンモニウムクロライド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド、18-クラウン-6-エーテルなどの相間移動触媒、さらには、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウムを存在させてもよい。工程(a)は、通常、0~200℃程度、より好ましくは、20~180℃程度の温度で実施される。反応時間は、反応温度、反応圧力などの諸条件に依存するが、一般に、30分~30時間程度、より好ましくは、1~20時間程度で実施される。

【0049】ヒドロキシ安息香酸誘導体またはヒドロキシ安息香酸エステル誘導体とアルキル化剤の反応方法は、特に限定するものではないが、例えば、所望により、水の存在下、

①有機溶媒、塩基、ヒドロキシ安息香酸誘導体またはヒドロキシ安息香酸エステル誘導体、およびアルキル化剤を、反応装置に一括装入し、反応させる方法、

②有機溶媒、塩基、およびヒドロキシ安息香酸誘導体またはヒドロキシ安息香酸エステル誘導体の混合物に、アルキル化剤を連続的に、または断続的に供給しつつ、反応させる方法、

③有機溶媒および塩基の混合物に、ヒドロキシ安息香酸誘導体またはヒドロキシ安息香酸エステル誘導体、およびアルキル化剤を連続的に、または断続的に供給しつつ、反応させる方法、

④有機溶媒およびヒドロキシ安息香酸誘導体またはヒドロキシ安息香酸エステル誘導体の混合物に、塩基およびアルキル化剤を連続的に、または断続的に供給しつつ、反応させる方法、などを適用することができる。特に、

①または②の方法は好ましい。勿論、プロセス工学的に可能な他の変形方法も適用できることは言うまでもない。ヒドロキシ安息香酸誘導体、ヒドロキシ安息香酸エステル誘導体およびアルキル化剤を供給する場合は、ニートで供給してもよく、有機溶媒の溶液として供給してもよい。また、塩基を供給する場合には、ニートで供給してもよく、水溶液として供給してもよい。尚、反応の経過は、例えば、高速液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー等の分析手段により、モニターできるので、所望の反応率の段階で、次の工程に供することができる。

【0050】工程(a)では、有機溶媒および塩基の存在下、ヒドロキシ安息香酸誘導体またはヒドロキシ安息香酸エステル誘導体とアルキル化剤が反応して、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶を含有した混合物が得られる。尚、該混合物には、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩と共に、場合により、アルコキシ安息香酸エステル誘導体が含有されている場合がある。例えば、工程(a)において、ヒドロキシ安息香酸誘導体を使用した場合には、ヒドロキシ安息香酸誘導体のヒドロキシ基とカルボキシル基の両方にアルキル化剤が反応して生成するアルコキシ安息香酸エステル誘導体(以下、エステル化合物Aと称する)が一部混合物に含有されている場合がある。また、工程(a)において、ヒドロキシ安息香酸エステル誘導体を使用した場合には、エステル基が塩基により加水分解を受けずに、ヒドロキシ基がアルキル化されたアルコキシ安息香酸エステル誘導体(以下、エステル化合物Bと称する)、およびエステル化合物Aが混合物に含有されている場合がある。このように、工程(a)で得られる混合物中に、アルコキシ安息香酸エステル誘導体(例えば、エステル化合物Aまたは/およびエステル化合物B)が含有されている場合には、工程(a)で得られた混合物を、工程(b)に供する前に、該エステル化合物を、塩基を用いて加水分解し、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩へと変換する

ことは好ましいことである。

【0051】次に、工程（a）で得られたアルコキシ安息香酸エステル誘導体を含有する混合物を、塩基により加水分解して、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶を含有する混合物を得る工程〔以下、工程（a-1）と称する〕に関して説明する。

〔工程（a-1）〕工程（a-1）では、工程（a）で得られるアルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩とアルコキシ安息香酸エステル誘導体を含有する混合物と、塩基を作用させて、該エステル誘導体を加水分解し、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶を含有する混合物を得る。一般には、工程（a）で得られる混合物に、塩基を供給し、加水分解を実施することができるが、所望により、有機溶媒または／および水を追加したり、工程（a）で得られる混合物から、一部量または全量の有機溶媒または／および水を留去した後に、塩基を供給して加水分解を実施してもよい。

【0052】係る塩基としては、工程（a）で挙げた塩基を挙げることができ、より好ましくは、無機塩基であり、さらに好ましくは、アルカリ金属塩基であり、特に好ましくは、アルカリ金属の水酸化物である。勿論、工程（a）で使用した塩基と同一の塩基でもよく、また異なる塩基をも使用することができる。塩基の使用量は、混合物に含有されているアルコキシ安息香酸エステル誘導体を加水分解するに足る量を使用すればよく、一般に、アルコキシ安息香酸エステル誘導体 1 モルに対して、1.0 モル以上使用すればよく、過多量使用すること自体、反応に悪影響を与えるものではないが、より好ましくは、1.0～4.0 モルであり、さらに好ましくは、1.0～3.0 モルである。一般に、塩基は、工程（a）で得られる混合物に、ニートで供給してもよく、水溶液として供給してもよい。工程（a-1）は、通常、20～200℃程度、好ましくは、40～180℃程度の温度で実施される。反応時間は、反応温度、反応圧力などの反応諸条件に依存するが、一般に、10分～10時間程度、より好ましくは、30分～5時間程度で実施される。尚、反応の経過は、例えば、高速液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー等の分析手段により、モニターできるので、所望の反応率の段階で、次の工程に供することができる。

【0053】工程（a）または工程（a-1）では、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶を含有する混合物が得られる。アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩は、混合物から結晶として析出している場合が多いが、次の分離工程（b）を実施する場合には、収率を考慮して、混合物から工程（a）または工程（a-1）で使

誘導体の塩基性塩を含有する混合物に、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等の炭化水素系溶媒、例えば、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジフェニルエーテル等のエーテル系溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等のエステル系溶媒などの有機溶媒を追加して、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶の析出効果を高めることもできる。

【0054】〔工程（b）〕工程（b）では、工程（a）または工程（a-1）で得られた混合物から、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶を分離する。分離方法に関しては、特に限定するものではなく、公知の方法、例えば、濾過操作、遠心分離操作により実施することができる。分離後、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶を、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等の炭化水素系溶媒、例えば、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジフェニルエーテル等のエーテル系溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等のエステル系溶媒などの有機溶媒を用いて、洗浄を行ってもよい。特に、工程（a）または工程（a-1）で使用した有機溶媒を全量留去して、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶を分離した場合には、分離後、有機溶媒を用いて洗浄することは好ましいことである。一般に、工程（b）は、0～80℃程度、より好ましくは、0～60℃程度の温度で実施される。尚、分離されたアルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩の結晶は、所望により、乾燥を行ってもよいが、乾燥工程を経ずとも、有機溶媒または／および水を含有したウェットの状態で、工程（c）に供することができる。

【0055】〔工程（c）〕工程（c）では、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩と酸を接触させて、アルコキシ安息香酸誘導体に変換する。工程（c）で使用する酸としては、特に限定するものではなく、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩を中和し、アルコキシ安息香酸誘導体に変換できる能力を有するものであれば、任意に使用することができる。係る酸としては、例えば、塩化水素、臭化水素、硫酸、硝酸、燐酸などを挙げることができる。これらの酸は単独で使用してもよく、複数併用してもよい。酸は、ニートで使用してもよく、または水溶液の状態で使用してもよい。酸の使用量は、アルコキ

シ安息香酸誘導体の塩基性塩を中和し、アルコキシ安息香酸誘導体へと変換するに足る量であればよく、一般に、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩に対して、当量以上であればよく、過剰量使用すること自体、悪影響を与えるものではないが、製造効率などの低下を招くだけであり、好ましくは、1.0～4.0当量、より好ましくは、1.0～3.0当量である。

【0056】尚、工程(c)を水の不存在下で実施することができるが、水の存在下で実施することは好ましいことである。水の使用量に関しては、特に限定するものではないが、過剰量使用すること自体、製造効率などの低下を招くだけであり、一般に、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩100重量部に対して、10～1000重量部程度、より好ましくは、20～5000重量部程度である。使用する水に関しては、特に限定するものではなく、例えば、水道水、蒸留水またはイオン交換水などが使用できる。水は、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等の水溶性の無機塩を含有していてもよい。また、所望により、脱酸素された水、または窒素ガスなどの不活性ガスで飽和された水を使用することもできる。また、工程(c)は、有機溶媒〔例えば、工程(a)で挙げたアルコール系溶媒、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒〕の存在下で実施することもできる。工程(c)は、通常、0～100℃程度、より好ましくは、20～90℃程度の温度で実施される。

【0057】アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩と酸を接触させる方法は、特に限定するものではないが、例えば、所望により、水の存在下、

①アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩に、酸を供給し、混合する方法、

②アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩と、酸とを並流で混合する方法、

③アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩と、酸とを向流で混合する方法、などを適用することができる。さらにはこれらの方法を組み合わせた方法を適用することができる。勿論、プロセス工学的に可能な他の変形方法も適用できることは言うまでもない。尚、アルコキシ安息香酸誘導体の塩基性塩と酸の接触は、所望の効果をj得るために、例えば、回分式で実施する場合、その接触操作を複数回実施することができる。

【0058】中和により、生成したアルコキシ安息香酸誘導体は、例えば、水洗操作により、副生した塩と分離される。尚、工程(c)を水の存在下で実施した場合には、生成したアルコキシ安息香酸誘導体は、水相と分離される。尚、分離方法に関しては、特に限定するものではなく、公知の方法、例えば、濾過操作、遠心分離操作により実施することができる。工程(c)を、水または／および有機溶媒の存在下で実施した場合、その水または／および有機溶媒は、アルコキシ安息香酸誘導体との

分離後、工程(c)に再利用することができ、さらには、蒸留などの方法により、精製した後、工程(a)、工程(b)または工程(c)に再利用することができる。一般に、工程(c)で製造されるアルコキシ安息香酸誘導体は、実用上、充分な純度を有しているが、所望により、さらに、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの精製操作を実施してもよい。

【0059】本発明の製造方法において、各工程は、一般に、常圧～50kg/cm²程度の圧力下で実施することが好ましい。また、各工程は、大気雰囲気下で実施することができるが、所望により、不活性ガス(例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムなどのガス)存在下で実施することができる。本発明の製造方法において、各工程で使用する反応装置の種類、形態に関しては、特に限定するものではないが、一般的には、槽型、管型の反応装置を用いることができる。勿論、各工程、異なる反応装置を使用することもできる。本発明の製造方法においては、これらの反応装置を任意に組み合わせ、工程

(a)～(c)の各工程を、回分式(バッチ式)で実施することができる。また、工程(a)～(c)の複数の工程を通して、または全工程を通して連続的に実施することも可能である。また、各工程で使用する反応装置は、様々な攪拌装置を備えることができる。係る攪拌装置としては、例えば、パドル型攪拌機、プロペラ型攪拌機、タービン型攪拌機、ホモジナイザー、ホモミキサー、ラインミキサー、ラインホモミキサー等の高速攪拌機、さらにはスタティックミキサー、コロイドミル、オリフィスミキサー、フロージェットミキサーなどを挙げることができる。

【0060】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

工程(a)

窒素雰囲気下、4-ヒドロキシ安息香酸138g(1モル)、エタノール600g、水120gおよび水酸化カリウム123g(2.2モル)の混合物を80℃に加温し、該混合物に、4-フェニルブチル-1-ブロマイド256g(1.2モル)を1時間を要して滴下した。滴下後、さらに10時間、80～90℃で攪拌した。反応混合物から、エタノール400gおよび水50gを留去した後、反応混合物を20℃にまで冷却した。

工程(b)

析出している4-(4'-フェニルブチルオキシ)安息香酸のカリウム塩の結晶を、20℃で、濾過した後、さらに、エタノール100gで洗浄した。このカリウム塩の結晶は、乾燥せずに次の工程(c)に供した。

工程(c)

4-(4'-フェニルブチルオキシ)安息香酸のカリウム塩の結晶を、水1000gに分散し、25℃で該混合

物に、10重量%塩酸450gを加えた後、1時間、25℃で攪拌した。析出している結晶を濾過した。さらに、水300gで洗浄した後、乾燥(60℃)して、183gの4-(4'-フェニルブチルオキシ)安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

【0061】実施例2

実施例1において、4-フェニルブチル-1-ブロマイドを使用する代わりに、ヨウ化-n-ブチル240g(1.3モル)を使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、115gの4-n-ブトキシ安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

【0062】実施例3

実施例1において、4-フェニルブチル-1-ブロマイドを使用する代わりに、n-ヘキシルブロマイド180g(1.1モル)を使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、147gの4-n-ヘキシルオキシ安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

【0063】実施例4

実施例1において、4-フェニルブチル-1-ブロマイドを使用する代わりに、光学活性な(S)-p-トルエンスルホン酸-4-メチルヘキシルエステル300g(1.1モル)を使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、153gの光学活性な(S)-4-(4'-メチルヘキシルオキシ)安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

【0064】実施例5

実施例1において、4-フェニルブチル-1-ブロマイドを使用する代わりに、光学活性な(S)-p-トルエンスルホン酸-6-メチルオクチルエステル355g(1.2モル)を使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、178gの光学活性な(S)-4-(6'-メチルオクチルオキシ)安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

【0065】実施例6

実施例1において、4-フェニルブチル-1-ブロマイドを使用する代わりに、n-デシルブロマイド245g(1.1モル)を使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、198gの4-n-デシルオキシ安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

【0066】実施例7

実施例1において、4-フェニルブチル-1-ブロマイドを使用する代わりに、n-テトラデシルブロマイド305g(1.1モル)を使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、246gの4-n-テトラデシルオキ

シ安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

【0067】実施例8

実施例1において、4-フェニルブチル-1-ブロマイドを使用する代わりに、メタンスルホン酸-(1,1-ジヒドロパーフルオロ-n-オクチル)エステル574g(1.2モル)を使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、363gの4-(1',1'-ジヒドロパーフルオロ-n-オクチルオキシ)安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

【0068】実施例9

実施例1において、4-フェニルブチル-1-ブロマイドを使用する代わりに、8-エトキシオクチル-1-ブロマイド285g(1.2モル)を使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、194gの4-(8'-エトキシオクチルオキシ)安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

20 【0069】実施例10

工程(a)

窒素雰囲気下、4-ヒドロキシ安息香酸138g(1モル)、イソプロパノール700g、水200g、水酸化カリウム118g(2.1モル)およびn-オクチルブロマイド250g(1.3モル)の混合物を、12時間、80~90℃で攪拌した。

工程(a-1)

さらに、水酸化カリウム14g(0.25モル)を加え、2時間、80~90℃で攪拌した。反応混合物から、イソプロパノール500gおよび水50gを留去した後、反応混合物を20℃にまで冷却した。

工程(b)

析出している4-n-オクチルオキシ安息香酸のカリウム塩の結晶を、20℃で、濾過した。このカリウム塩の結晶は、乾燥せずに次の工程(c)に供した。

工程(c)

4-n-オクチルオキシ安息香酸のカリウム塩の結晶を、水500gに分散し、25℃で該混合物に、10重量%塩酸360gを加え、1時間、25℃で攪拌した。析出している結晶を濾過した。さらに、水300gで洗浄した後、乾燥(60℃)して、188gの4-n-オクチルオキシ安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

【0070】実施例11

実施例10において、4-ヒドロキシ安息香酸を使用する代わりに、3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸173g(1モル)を使用した以外は、実施例10に記載の方法に従い、184gの3-メチル-4-n-オクチルオキシ安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで

分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

【0071】実施例12

実施例10において、4-ヒドロキシ安息香酸を使用する代わりに、2-メトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸173g(1モル)を使用した以外は、実施例10に記載の方法に従い、190gの2-メトキシ-4-n-オクチルオキシ安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

【0072】実施例13

実施例10において、4-ヒドロキシ安息香酸を使用する代わりに、2-フルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸156g(1モル)を使用した以外は、実施例10に記載の方法に従い、172gの2-フルオロ-4-n-オクチルオキシ安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

【0073】実施例14

実施例10において、4-ヒドロキシ安息香酸を使用する代わりに、3-フルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸156g(1モル)を使用した以外は、実施例10に記載の方法に従い、177gの3-フルオロ-4-n-オクチルオキシ安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

【0074】実施例15

実施例10において、4-ヒドロキシ安息香酸を使用する代わりに、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸173g(1モル)を使用した以外は、実施例10に記載の方法に従い、204gの3-クロロ-4-n-オクチルオキシ安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

【0075】実施例16

実施例10において、4-ヒドロキシ安息香酸を使用する代わりに、2,3-ジフルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸174g(1モル)を使用した以外は、実施例10に記載の方法に従い、207gの2,3-ジフルオロ-4-n-オクチルオキシ安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

【0076】実施例17

実施例10において、4-ヒドロキシ安息香酸を使用する代わりに、3,5-ジフルオロ-4-ヒドロキシ安息香酸174g(1モル)を使用した以外は、実施例10に記載の方法に従い、210gの3,5-ジフルオロ-4-n-オクチルオキシ安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

【0077】実施例18

工程(a)

窒素雰囲気下、4-ヒドロキシ安息香酸-n-ヘキシルエステル222g(1モル)、メタノール800g、ナトリウムメトキシド65g(1.2モル)およびn-オクチルブロマイド250g(1.3モル)の混合物を、10時間、60~65℃で攪拌した。

工程(a-1)

さらに、水300gおよび水酸化ナトリウム48g(1.2モル)を加え、4時間、60~65℃で攪拌した。反応混合物から、メタノール600gおよび水50gを留去した後、反応混合物を20℃にまで冷却した。

工程(b)

析出している4-n-オクチルオキシ安息香酸のナトリウム塩の結晶を、20℃で、濾過した。このナトリウム塩の結晶は、乾燥せずに次の工程(c)に供した。

工程(c)

4-n-オクチルオキシ安息香酸のナトリウム塩の結晶を、水500gに分散し、25℃で該混合物に、10重量%塩酸360gを加え、1時間、25℃で攪拌した。析出している結晶を濾過した。さらに、水300gで洗浄した後、乾燥(60℃)して、194gの4-n-オクチルオキシ安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

【0078】実施例19

実施例18において、4-ヒドロキシ安息香酸-n-ヘキシルエステルを使用する代わりに、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル182g(0.8モル)と4-ヒドロキシ安息香酸28g(0.2モル)を使用した他は、実施例18に記載の方法に従い、185gの4-n-オクチルオキシ安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

【0079】実施例20

工程(a)

窒素雰囲気下、4-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル166g(1モル)、メチルイソブチルケトン1000g、無水炭酸ナトリウム117g(1.1モル)およびベンジルブロマイド180g(1.05モル)の混合物を、4時間、110~115℃で攪拌した。

工程(a-1)

この混合物に、水100gおよび水酸化ナトリウム60g(1.5モル)を加え、さらに、5時間、110~115℃で攪拌した。反応混合物から、メチルイソブチルケトン800gおよび水50gを留去した後、反応混合物を20℃に冷却した。

工程(b)

析出している4-ベンジルオキシ安息香酸のナトリウム塩の結晶を、20℃で、濾過した。このナトリウム塩の結晶は、乾燥せずに次の工程(c)に供した。

工程(c)

4-ベンジルオキシ安息香酸のナトリウム塩の結晶を、水500gに分散し、25℃で該混合物に、10重量%の塩酸360gを加え、1時間、25℃で攪拌した。析出している結晶を濾過した。さらに、水300gで洗浄した後、乾燥(60℃)して、150gの4-ベンジルオキシ安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であった。

【0080】実施例21

工程(a)

窒素雰囲気下、4-ヒドロキシ安息香酸-n-ブチルエステル194g(1モル)、N,N-ジメチルホルムアミド1000gおよび無水炭酸カリウム152g(1.1モル)の混合物を、70℃に加温し、該混合物に、ベンジルブロマイド205g(1.2モル)を1時間を要して滴下した。滴下後、さらに2時間、70~75℃で攪拌した後、減圧下、N,N-ジメチルホルムアミドを留去した。

工程(a-1)

残渣に、水酸化カリウム67g(1.2モル)、水100gおよびメチルセロソルブ500gを加え、6時間、90~95℃で攪拌した。減圧下で、メチルセロソルブ400gおよび水50gを留去し、混合物を20℃に冷却した。

工程(b)

析出している4-ベンジルオキシ安息香酸のカリウム塩の結晶を、20℃で、濾過した。さらに、メタノール200gで洗浄した。このカリウム塩の結晶は乾燥せずに、次の工程(c)に供した。

工程(c)

4-ベンジルオキシ安息香酸のカリウム塩の結晶を、水500gに分散し、25℃で該混合物に、10重量%塩酸360gを加えた後、1時間、25℃で攪拌した。析出している結晶を、濾過した。さらに、水300gで洗浄した後、乾燥(60℃)して、145gの4-ベンジルオキシ安息香酸を得た。高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、純度は99.5重量%以上であつ *

*た。

【0081】比較例1

窒素雰囲気下、4-ヒドロキシ安息香酸138g(1モル)、エタノール600g、水120gおよび水酸化カリウム123g(2.2モル)の混合物を80℃に加温し、該混合物に、4-フェニルブチル-1-ブロマイド256g(1.3モル)を1時間を要して滴下した。滴下後、さらに10時間、80~90℃で攪拌した。反応混合物を25℃にまで冷却後、水500gおよび10重量%塩酸450gを加えた後、析出している結晶を濾過した。さらに、水500gで洗浄した後、乾燥(60℃)して、240gの4-(4'-フェニルブチルオキシ)安息香酸を得た。得られた結晶を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、構造不明の化合物を含有しており、4-(4'-フェニルブチルオキシ)安息香酸の含有量は92重量%であった。

【0082】比較例2

窒素雰囲気下、4-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル166g(1モル)、メタノール600g、ナトリウムメトキシド65g(1.2モル)および4-フェニルブチル-1-ブロマイド234g(1.1モル)の混合物を、10時間、60~65℃で攪拌した。さらに、水300gおよび水酸化ナトリウム48g(1.2モル)を加え、4時間、60~65℃で攪拌した。反応混合物を20℃にまで冷却した後、10重量%塩酸400gを加えた後、析出している結晶を濾過した。さらに、水500gで洗浄した後、乾燥(60℃)して、238gの結晶を得た。得られた結晶を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、構造不明の化合物を含有しており、4-(4'-フェニルブチルオキシ)安息香酸の含有量は88重量%であった。

【0083】

【発明の効果】本発明により、簡便な方法により、高純度なアルコキシ安息香酸誘導体を製造することが可能になった。

フロントページの続き

(72)発明者 平尾 元一

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 茅島 広枝

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 中塚 正勝

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内